

XP-002434382

(C) WPI / Thomson

AN - 1982-73485E [35]
AP - JP19810007516 19810120
PR - JP19810007516 19810120
TI - Calcining shaped catalyst carrier - in stepwise process preventing local heat accumulation
IW - CALCINE SHAPE CATALYST CARRY STEP PROCESS PREVENT LOCAL HEAT ACCUMULATE
IN - HASEBA S; ITO S; MATSUMURA T; MIKI H; SAWADA Y
PA - (KOBM) KOBE STEEL LTD
PN - JP57119843 A 19820726 DW198235
PD - 1982-07-26
IC - B01J35/04; B01J37/08; C04B35/64
DC - J04
AB - In the calcination of shaped catalyst carrier obtd. by kneading together carrier material e.g. TiO₂, Al₂O₃, cordierite, SiO₂, MgO, and for ZrO₂, inorganic binder, organic binder and opt. catalyst component followed by extrusion moulding, the improvement comprises maintaining the shaped catalyst carrier at nearby each of thermal decomposition temps at each of which exothermic reaction of the kneaded organic binder occurs, while admitting atmospheric gas having O₂ concn. 0.1-21%, until the thermal decomposition of the binder at the temp. has ceased, and then elevating in succession and step-wise the heating temp. of the shaped prod. in accordance with each of the thermal decomposition temps., so that local heat accumulation due to rapid combustion of organic binder is effectively prevented. Generation of cracks in the shaped prod. is effectively suppressed. The flow rate of the atmospheric gas is 0.01-3.0 m/sec. in honeycomb type catalyst carrier as the inner pores rate.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—119843

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 37/08
35/04
C 04 B 35/64

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7624—4 G
7624—4 G
7412—4 G

⑬ 公開 昭和57年(1982) 7 月 26 日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 触媒担体成形物の焼成方法

① 特 願 昭56—7516

② 出 願 昭56(1981) 1 月 20 日

⑦ 発 明 者 松村哲夫
神戸市垂水区多聞台 1 丁目 8 —
20

⑧ 発 明 者 長谷場滋
神戸市垂水区秋葉台 2 丁目 1 —
23

⑨ 発 明 者 澤田羊助

西宮市甲風園 2 丁目 5 — 3
⑦ 発 明 者 伊藤栄
明石市貴崎 3 丁目 21 — 12
⑧ 発 明 者 三木宏悦
神戸市垂水区高丸 7 丁目 1 — 11
3
⑩ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所
神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番
18 号
⑪ 代 理 人 弁理士 青山葆 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒担体成形物の焼成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 担体原料、無機バインダ、有機バインダ、さらに必要に応じて触媒成分を混練後、押出成形して得られる触媒担体成形物を焼成温度にまで加熱して焼成を行なう方法において、雰囲気ガスを通じつつ混練された前記有機バインダの各発熱反応を伴う熱分解温度近傍の温度に該温度における有機バインダの熱分解が終了するまで成形物を保持し、順次各熱分解温度に合わせて段階的に成形物を加熱昇温することを特徴とする触媒担体成形物の焼成方法。

(2) 担体原料が、チタニア、アルミナ、コージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた 1 種または 2 種以上の金属酸化物の焼成粉砕粉である前記第(1)項記載の焼成方法。

(3) 雰囲気ガスの酸素濃度が 0.1 ~ 2.1 である前記第(1)項または第(2)項に記載の焼成方法。

(4) 雰囲気ガスのガス流速がハニカム型の触媒担体成形物の孔内速度として 0.0 1 ~ 3.0 m / 秒である前記第(1)項、第(2)項または第(3)項に記載の焼成方法。

(5) 雰囲気ガスのハニカム型担体成形物の孔内における流速を、特定の開孔面積比を有する多孔板を備えた容器に前記成形物を載置して焼成を行なうことにより制御する前記第(4)項に記載の焼成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機バインダを含有する触媒担体成形物の焼成方法に関し、さらに詳しくは有機バインダの分解温度に合わせて一定温度に保持しながら段階的に昇温を行なう焼成割れのない触媒担体成形物の焼成方法に関する。

一般に押出成形装置を用い、ハニカム型触媒担体など押出による複雑な構造の触媒担体成形物を成形する場合には、成形性を向上し強度を保持するため、成形前の担体原料に有機バインダを混練しておく必要がある。有機バインダは担体成形物

の焼成時に分解するが、有機バインダの添加量が多い場合は特に焼成時の分解物が多く、発熱量が多くなつて触媒担体成形物の割れやヒビの発生を回避しえず、成形物の寸法が大きい程これらの発生が顕著となる。

この理由の一つとして、有機バインダが焼成時に分解燃焼して担体成形物中で局部的な発熱を起こして蓄熱し、成形物の熱膨張量に部分的差が生じて割れ等を生ずることが挙げられる。

本発明者らは、上記問題点を解決するため、有機バインダの急激な燃焼による発熱およびその局部的蓄熱を回避することが重要であるとの基本思想に基づき研究を重ねた結果、焼成時の升温曲線を制御することにより蓄熱を防止して、焼成時の割れやヒビのない触媒担体成形物の焼成方法を完成するに至つた。

すなわち、本発明は有機バインダを含有する押出成形による触媒担体成形物の焼成方法であつて、雰囲気ガスを通じつつ混練された前記有機バインダの各発熱反応を伴う熱分解温度近傍の温度に、

す一具体例である。本具体例において、有機バインダの分解燃焼温度は9点あり、焼成炉の温度は担体成形物の温度が分解燃焼温度に達すると一定に維持される。すなわち、温度 A_1 、 A_2 、 A_3 …… A_9 においてであり、最終焼成温度は A_9 (775°C) である。この分解温度は予め炉内および多孔板を備えた容器内の酸素消費量、ガス中の炭化水素量の変化ならびに担体成形物内温度変化量を検出することにより決定される。なお、本具体例において用いたハニカム担体成形物の組成は、担体原料：チタニア 92.17重量%、無機バインダ：ホウ酸 0.92重量%、有機バインダ：ヒドロキシメチルセルロース 5.53重量%；ポリエチレンオキシド 0.46重量%；尿素 0.92重量%であり、焼成は電気炉（大豊電機社製、TD800型）を用いて炉内酸素濃度 $6.5 \pm 1.5\%$ 、雰囲気ガスのハニカム孔内ガス流速 0.2 m/秒 にて実施したものである。

本発明方法において用いられる触媒担体成形物の担体原料は、通常触媒担体として使用されてい

該温度における有機バインダの熱分解が終了するまで成形物を保持し、順次各熱分解温度に合わせて段階的に成形物を加熱昇温することとを特徴とする触媒担体成形物の焼成方法を提供するものである。

本発明において成形物の割れやヒビが発生しないのは、含有する有機バインダの燃焼熱の蓄積を制御したためである。焼成時、有機バインダの一つの焼成分解温度まで昇温が行なわれると、この温度における分解が完了するまで、焼成温度は一定に保持され、分解完了後に次の分解温度まで昇温して過度の発熱を避けたことに本発明の要旨があり、さらに焼成中の雰囲気ガス中の酸素濃度と流量を調整して、発熱と放熱を制御して蓄熱を回避することにより一層の効果を発揮しうるものである。

つぎに本発明の焼成方法について、第1図を用いて詳しく説明する。第1図は、押出成形により得られたハニカム型触媒担体成形物を本発明の焼成方法にもとづいて焼成する場合の升温曲線を示

るものを全て用いうるがハニカム成形が容易であり、大きい比表面積を有することが必要であることからチタニア、アルミナ、コージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の焼成粉碎粉が好ましい。

また、ハニカム型担体成形物の孔内における雰囲気ガスの流速は、特定の開孔面積比を有する多孔板を備えた容器、例えば第2図に示す側面（多孔面）が開放可能な容器に該成形物を入れて炉内に設置することにより調節しうる。

該雰囲気ガスの流速は、 $0.01 \sim 3.0\text{ m/秒}$ であることが好ましい。前述のハニカム型担体成形物を用いて各種の孔内ガス流速にて焼成を行なった場合の該成形物内温度差を第3図に示す。図中の添数字は担体成形物を入れた容器の開孔面積比を示しており、ガス流速が遅くなるに従つて温度差が大きくなり、成形物内温度差が略 30°C 以上となると、成形物にヒビが生じ始める（図中の破線内はヒビが若干みられたものを示す）。したが

つて、発生した熱を取り去る必要からガス流速は0.2 m/秒以上するのが好ましい。またガス流速が3.0 m/秒を越えると、過大な動力を要し、また酸素の供給量を一定に保つため、酸素濃度をさらに低くする必要が生じるため好ましくない。

また、雰囲気ガスの酸素濃度は0.1～21%であることが好ましい。酸素濃度が0.1%未満であると焼成時に有機バインダの燃焼が遅くなり焼成に要する時間が長くなるので経済的でない。一方、21%を越えると燃焼速度が大きくなりすぎ成形物内部に局部的な蓄熱が生じやすく、一方燃焼速度を調節するためガス速度を低下させて酸素の絶対量を制限すると放熱量の低下から蓄熱が助長されるので一定以上のガス流速を確保する必要がある、このためにも酸素濃度は高すぎないことが必要である。

かくして本発明によれば、触媒担体成形物は含有される有機バインダの一定温度における分解の完了を待つて段階的に順次昇温されるので、成形物中の局部的蓄熱が少なく、焼成割れ、ヒビのな

この場合の200℃から250℃への昇温時の成形物内温度の経時変化を第5図に示す。図中1はハニカム孔の入口、2は中央、3は出口の各々温度であり、その温度差は小さく得られた焼成後の成形物は焼成割れおよびヒビが全く発生せずハニカム型触媒担体成形物として好適なものであった。

実施例 2

有機バインダの組成を

ヒドロキシメチルセルロース	5.63%
ポリエチレンオキサイド	0.48%
尿 素	0.80%

とした以外は実施例1と同一組成および作成条件で得られた成形物を孔内ガス流速0.6 m/秒にて、第6図に基づく昇温曲線に従つて焼成した。

焼成完了後の成形物は、実施例1と同様焼成割れ、およびヒビが全く生じなかった。

比較例 1

実施例1と同様にして得た成形物を1.25℃/分の一定昇温速度で昇温し780℃にて焼成を行なった。

い工業上利用価値の高い触媒担体成形物を焼成しうる。

以下に本発明の焼成方法を実施例および比較例を用いてさらに詳しく説明する。なお以下において「%」とあるは「重量%」を意味する。

実施例 1

焼成に用いたハニカム型触媒担体成形物の組成および作成条件はつぎのとおりである。

組成

担体原料：チタニア粉	92.17%
無機バインダ：ホウ酸	0.92%
有機バインダ：ヒドロキシメチルセルロース	5.53%
ポリエチレンオキサイド	0.46%
尿 素	0.92%

作成条件

押出圧力：	120 Kg/cm ²
押出速度：	260 mm/分

得られた成形物は15 cm×15 cm×6.5 cmであり、孔内ガス流速0.2 m/秒にて焼成を行なった。焼成時の昇温曲線は、第4図に示すとおりであり、

焼成完了後の成形物は、入口から10 cm入った所で大きくヒビ割れしており、部分的蓄熱を生じていることがわかる。

比較例 2

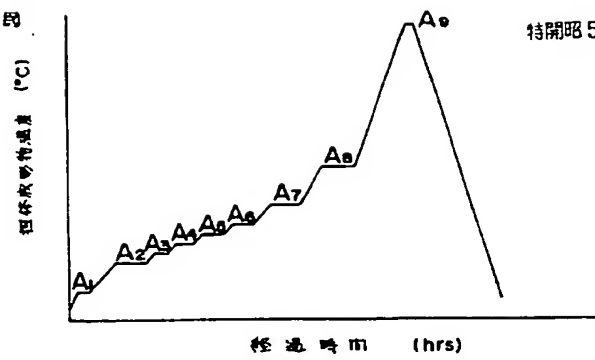
実施例2と同様にして得た成形物を0.21℃/分の一定昇温速度で昇温し780℃にて焼成を行なった。

焼成完了後の成形物は、ほぼ比較例1の結果と同様であったが、ややヒビ割れは小さかった。

4. 図面の簡単な説明

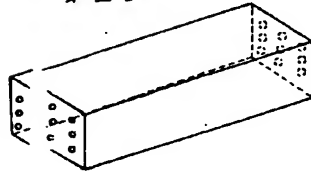
第1図は、本発明のハニカム型触媒担体成形物を焼成する場合の昇温曲線の一例を示すグラフ、第2図は本発明のハニカム型触媒担体成形物を入れて炉内に設置し雰囲気ガス流速を調節する容器の一具体例、第3図は本発明成形物の焼成を行なった場合の成形物内各部の温度差の一例を示すグラフ、第4図は実施例1における焼成の昇温曲線を示すグラフ、第5図はこの場合の成形物内温度の経時変化を示すグラフ、第6図は実施例2における焼成の昇温曲線を示すグラフである。

第1図

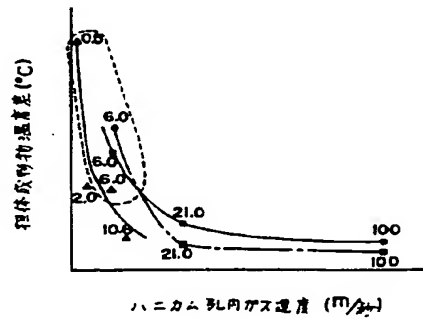


特開昭57-119843(4)

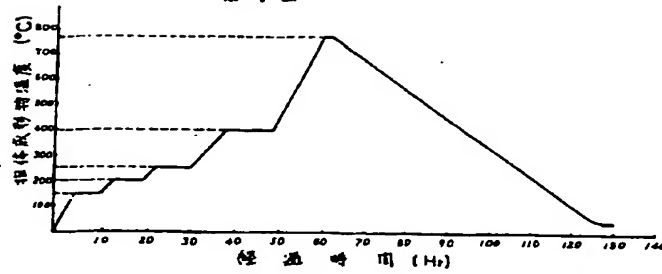
第2図



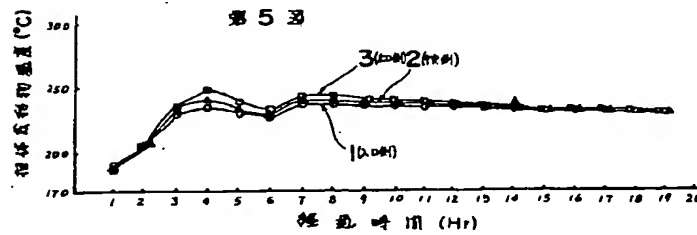
第3図



第4図



第5図



第6図

